

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 11 月 1 日 (01.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/81652 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23C 18/18
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/00022
(22) 国際出願日: 2001 年 1 月 5 日 (05.01.2001)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2000-124176 2000 年 4 月 25 日 (25.04.2000) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
日鉱マテリアルズ (NIKKO MATERIALS CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒105-8407 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊森 徹 (IMORI, Toru) [JP/JP]; 〒319-1535 茨城県北茨城市華川町臼場
187番地4 株式会社 日鉱マテリアルズ磯原工場内
Ibaraki (JP).
(74) 代理人: 加々美紀雄, 外 (KAGAMI, Norio et al.); 〒
107-0052 東京都港区赤坂4丁目13番5号 赤坂オフィ
スハイツ Tokyo (JP).
(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, IT).
添付公開書類:
— 国際調査報告書
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PRETREATING AGENT FOR METAL PLATING

(54) 発明の名称: めっき前処理剤およびそれを用いた金属めっき方法

(57) Abstract: A metal plating method which is characterized in that it comprises pretreating an article to be plated with a pretreating agent prepared by admixing a solution containing a metal exhibiting a catalytic activity in depositing a plating metal such as copper and nickel from an electroless plating solution onto the surface to be plated with a solution of a silane coupling agent having a functional group capable of capturing the metal, to thereby allow the silane coupling agent to capture the metal, and then adding a reducing agent, and thereafter carrying out an electroless plating. A desired metal can be plated on a surface thus electroless-plated.

(57) 要約:

無電解めっきが適用しにくい素材に対しても好適に無電解めっきができる金属めっき方法およびそのための前処理剤を提供するものである。

金属捕捉性官能基を分子中に有するシランカップリング剤溶液と、無電解めっき液から被めっき物表面に銅やニッケルなどのめっき金属を析出させる際に触媒活性を示す金属を含む溶液とを混合し、前記シランカップリング剤に前記金属を捕捉させた後、還元剤を加えてなる前処理剤で被めっき物进行处理した後、無電解めっきして被めっき物表面に金属薄膜を形成する。その後、所望の金属めっきを行うことができる。

明 細 書

めっき前処理剤およびそれを用いた金属めっき方法

技術分野

本発明は、導電性の低い材料や鏡面物や粉体などの表面上に無電解めっきにより金属めっきするためのめっき前処理剤およびそれを用いた金属めっき方法に関する。

背景技術

無電解金属めっき法は導電性のない下地に金属被膜を形成する方法の一つである。無電解めっき方法を実施するにあたっては、無電解めっきの前処理としてパラジウムなどの貴金属を触媒としてあらかじめ下地に付着させておく活性化と呼ばれる方法を採用するのが一般的である。そして、この活性化方法としては、これまで、 SnCl_2 の塩酸性水溶液で処理した後 PdCl_2 水溶液に浸漬処理してPdを吸着させたり、SnとPdを含んだコロイド溶液によりPdを表面に担持させる方法が使われてきた。これらの方法は毒性が高いSnを使用することや処理工程が複雑であるなど問題が多い。そこで最近、無電解めっきの触媒であるPdなどの貴金属を表面に担持させる方法としてこれらの貴金属類と錯体を形成できる官能基を有するシランカップリング剤を使った方法がいろいろと提案されている（特公昭59-52701、特開昭60-181294、特開昭61-194183、特公平3-44149）。これらの中で、めっき触媒固定剤とめっき触媒を別々に処理する方法、すなわちカップリング剤を被めっき物に吸着させた後触媒となる貴金属イオンを担持させる方法があるが、この場合、カップリング剤処理により被めっき物の表面が改質されたり、貴金属イオンを効率良く担持できなかつたりするためか、被めっき物の素材によっては密着性良く均一にめっきすることが困難な場合があった。また、アミノシランカップリング剤と塩化パラジウムの混合溶液を使用する方法においても、上記の理由もしくはパラジウムが

十分に触媒活性を示さずに均一にめっきできないことが、被めっき物の素材、めっき条件によってはあった。

発明の開示

本発明はこうした実情の下に従来無電解めっきが適用しにくかった素材に対しても、好適に無電解めっきが可能な新規な無電解めっきによる金属めっき方法を提供することを目的とするものである。本発明の別の目的は、前記無電解めっきのための金属めっき前処理剤を提供することにある。本発明により、特に銅めっき液など還元力が弱いめっき液を用いても均一に密着力良くめっきすることが可能となる。

本発明者は、前記の技術課題を解決するため鋭意検討した結果、金属捕捉性官能基を分子中に有するシランカップリング剤に金属を捕捉させた後、還元剤を加えてなる前処理剤で被めっき物を表面処理することにより、簡便な工程で従来無電解めっきが適用しにくかった被めっき素材に対しても、好適に無電解めっきが可能となることを知見し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、

- (1) 金属捕捉性官能基を分子中に有するシランカップリング剤に金属を捕捉させた後、還元剤を加えてなる前処理剤で被めっき物を処理した後、無電解めっきすることを特徴とする金属めっき方法、
- (2) 金属捕捉性官能基がアミンであることを特徴とする前記(1)記載の金属めっき方法、
- (3) 金属捕捉性官能基がイミダゾールであることを特徴とする前記(1)記載の金属めっき方法、
- (4) 金属がパラジウム化合物であることを特徴とする前記(1)記載の金属めっき方法、
- (5) 金属捕捉性官能基を分子中に有するシランカップリング剤がアゾール化合物とエポキシシラン系化合物との反応により得られたシランカップリング剤であることを特徴とする金属めっき方法、
- (6) 還元剤がジメチルアミンボランであることを特徴とする前記(1)記載の

金属めっき方法。

(7) 金属めっきが銅またはニッケルである前記(1)記載の金属めっき方法、
(8) 金属捕捉性官能基を分子中に有するシランカップリング剤に金属を捕捉させた後、還元剤を加えてなることを特徴とする金属めっき前処理剤、
である。

本発明においては、特定のシランカップリング剤、すなわち活性が高い触媒となる金属を金属捕捉性官能基により捕捉したシランカップリング剤を用い、かつこれに還元剤を加えていることに特徴がある。

発明を実施するための最良の形態

本発明の金属めっき前処理剤は、還元剤の添加により触媒の活性を高めることができ、還元力が弱いめっき液を用いても還元することが可能となる。

金属捕捉性官能基としては、一級アミン、二級アミン、三級アミンをはじめとしてイミダゾールなどの含窒素複素環化合物を用いることができる。

本発明において、高活性触媒となる金属としては貴金属が好ましく、使用される貴金属化合物としては、無電解めっき液から被めっき物表面に銅やニッケルなどを析出させる際に触媒活性を示すパラジウム、銀、白金、金などの塩化物、水酸化物、酸化物、硫酸塩、アンモニア塩などのアンミン錯体などが挙げられる。これらの中では、特に塩化パラジウムが好ましい。前記シランカップリング剤による貴金属の捕捉は、それぞれの溶液を混合することにより行われる。前記溶液の溶媒としては、後述する前処理剤の溶媒と同じものが使用できる。

本発明に使用する金属捕捉性官能基を有するシランカップリング剤は、前記の金属捕捉性官能基を有するシランカップリング剤であればとくに制限はない。とくに好ましいものとしてはイミダゾールなどの含窒素複素環式アゾール化合物を有するシランカップリング剤である。

含窒素複素環が分子内に存在することにより、含窒素複素環の共役性、芳香族性によりめっき触媒の活性を効果的に発現する電子状態、配向をとることが可能となり、またシランカップリング剤であることにより被めっき剤との密着性を発現することが可能となる。

このような含窒素複素環式アゾール化合物としては、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、セレナゾール、ピラゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、トリアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、オキサトリアゾール、チアトリアゾール、ベンダゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、インダゾールなどが挙げられる。これらに制限されるものではないが、イミダゾール環を有する化合物が特に好ましい。

また、金属捕捉性官能基が導入されるシランカップリング剤とは $-SiX_1X_2X_3$ 基を有する化合物であり、 X_1 、 X_2 、 X_3 はアルキル基、ハロゲンやアルコキシ基などを意味し、被めつき物への固定が可能な官能基であれば良い。 X_1 、 X_2 、 X_3 は同一でもまた異なっても良い。本発明に使用する金属捕捉性官能基を有するシランカップリング剤は、例えば、前記含窒素複素環化合物とエポキシシラン系化合物とを反応させて得られる。このようなシランカップリング剤は、例えば、特開平6-256358号公報に記載されており、すでに公知のものである。

本発明の金属めつき方法によれば、被めつき材はその性状に制限されない。例えば、ガラス、セラミックなどの無機材料、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、フッ素樹脂などのプラスチック材料、そのフィルム、シート、繊維、必要によりガラス布基材などで補強されたエポキシ樹脂などの絶縁板などの絶縁物やSiウエハーなどの半導体などの導電性の低い被めつき物に適用されるが、被めつき物は透明ガラス板、Siウエハー、その他半導体基板のような鏡面物であっても、また粉体であっても本発明の方法を好ましく適用することができる。このような粉体としては、例えばガラスビーズ、二硫化モリブデン粉末、酸化マグネシウム粉末、黒鉛粉末、SiC粉末、酸化ジルコニウム粉末、アルミナ粉末、酸化ケイ素粉末、マイカフレーク、ガラス繊維、窒化ケイ素、テフロン粉末などが挙げられる。

無電解めつきをする被めつき材を前記したような金属捕捉性官能基を分子中に有するシランカップリング剤に金属を捕捉させた後、還元剤を加えてなる前処理剤で処理する場合、前処理剤を適当な溶媒、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、2-プロパノール、エチレングリコール、ポリエチレングリコ

ールなどやこれらを混合した溶媒などに溶解させた溶液で使用する。特に水溶液を用いる際は、pHがめっき性を大きく左右する。めっき触媒を固定する窒素の錯体形成能力からはpHは高い方が良いが溶液の安定性が低下するため、一般にpH 1.5～7が好ましい。

被めっき物を前処理剤で処理する方法としては、浸漬、刷毛塗り、スピンコートなどの方法が一般的であるが、これに限定されるものではなく、表面に貴金属イオンとアルコキシシリル基を有するアミン化合物を付着させる方法であれば良い。その際30～80℃の雰囲気下で処理すると薬剤の付着性を向上させる上で有効である。

処理する溶液中のシランカップリング剤の濃度はこれに限ったものではないが、0.001～10重量%が使いやすい。0.001重量%未満の場合、基材の表面に付着する化合物量が低くなりやすくめっきが均一にされない。また、10重量%を超えると付着量が多すぎて乾燥しにくかったり、被めっき物が粉末の場合凝集を起こしやすくなる。

前記還元剤としては、次亜リン酸ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウムやジメチルアミンボランなどが例示できる。

還元剤の添加量は少なすぎると触媒の活性化が不十分であり、多すぎると触媒が金属化し沈殿物となってしまう。好ましくは、金属捕捉性官能基を分子中に有するシランカップリング剤とめっき触媒となる金属塩が存在する溶液に、還元剤は0.01～1000mg/L、さらには0.1～500mg/Lを添加することが望ましい。還元剤の添加量は、還元剤の種類および金属塩の量によることは言うまでもない。

還元剤は、攪拌しながら室温で添加する。加熱しながら添加しても差し支えない。

表面処理後に使用した溶剤を揮発させるには、この溶剤の揮発温度以上に加熱して表面を乾燥すれば十分であるが、さらに60～120℃で3～60分間加熱することが好ましい。

溶剤として水を用いた場合は、乾燥工程を省略し表面処理後水洗するだけでめっきを行うことも可能である。但し、この際、触媒をめっき液に持ち込まないよ

うにするために水洗を十分に行う必要がある。

前処理をする温度は、室温で十分であるが、被めっき物によっては加熱することが有効な場合もある。

当然のことながら、めっき前処理を行う前に、被めっき物の洗浄を行っても良い。特に密着性を要求される場合は、従来のクロム酸などによるエッチング処理を用いても良い。

また、無電解めっきを最初に行って金属薄膜を形成させ、導電性のない下地にある程度の導電性を持たせた後、電気めっきや卑なる金属との置換めっきを行うことも可能である。

本発明により無電解めっきにより金属薄膜を形成させた後、この薄膜上に銅、ニッケル、コバルト、スズ、金などの金属めっきをすることができる。

以下に本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例

前処理液の安定性は塩化パラジウムおよび還元剤を添加し、室温で一昼夜放置後の沈殿物や生成物の存在を目視により判断した。めっき付きは前処理後をめっきの被覆率および密着性により判断した。めっき前処理剤処理はすべて60℃に加熱して行った。なお、pH調整は塩酸水溶液を用いて行った。また、前記密着性はテープ引き剥し試験により実施した。

実施例 1

イミダゾールとγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物0.05wt%水溶液へ室温で攪拌しながら塩化パラジウム水溶液を添加し、塩化パラジウム濃度が100mg/Lの溶液を調製した。溶液のpHは塩酸水溶液により2.4にした。この溶液にジメチルアミンボラン水溶液を1mg/Lになるように添加した。安定性は一昼夜放置し液が安定であることを確認した。この溶液を60℃に加熱し、ポリエステル布を5分間浸漬し、十分に水洗後、銅めっき液NKM-554（日鉱メタルプレーティング製）を用いて60℃で無電解銅めっきを行った。ポリエステル繊維全体に密着性良く銅めっきされた。

実施例 2

実施例 1 で調整しためっき前処理剤にポリエステル繊維を室温で 5 分間浸漬後、十分に水洗した。次に 70℃に加熱されたニッケルめっき液ニコム 7 N（日鉱メタルプレーティング製）を用いて 75℃で無電解ニッケルめっきを行った。ポリエステル繊維全体に密着性良くニッケルめっきされた。

実施例 3

実施例 1 で調整しためっき前処理剤にナイロン糸を室温で 5 分間浸漬後、十分に水洗した。次に 70℃に加熱されたニッケルめっき液ニコム 7 N（日鉱メタルプレーティング製）を用いて 75℃で無電解ニッケルめっきを行った。ナイロン糸全体に密着性良くニッケルめっきされた。

実施例 4

イミダゾールとγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物 0.02 wt % 水溶液へ室温で攪拌しながら塩化パラジウム水溶液を添加し、塩化パラジウム濃度が 40 mg/L になるように調製した。この溶液にジメチルアミンボラン水溶液が 45 mg/L になるように添加した。この溶液を 60℃に加熱し、水酸化ナトリウムで表面調整したアルミナを 10 分間浸漬し、水洗後、銅めっき液 KC-500（日鉱メタルプレーティング製）を用いて 72℃で無電解銅めっきを行った。アルミナ全体に密着性良く銅めっきされた。

比較例 1

イミダゾールとγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物 0.05 wt % 水溶液へ室温で攪拌しながら塩化パラジウム水溶液を添加し、塩化パラジウム濃度が 100 mg/L の溶液を調製した。溶液の pH は塩酸水溶液により 2.4 にした。この溶液を 60℃に加熱しポリエステル布を 5 分間浸漬し、十分に水洗後、銅めっき液 NKM-554（日鉱メタルプレーティング製）を用いて 60℃で無電解めっきを行った。ポリエステル布にはめっきされなかった。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明のめっき法によれば簡易な工程で従来めっきが困難とされていた導電性のないプラスチック材料、そのフィルムや繊維、導電性の

低いSiウェハーなどの半導体、あるいは鏡面物、粉体などの基材にもめっきを行うことができ、特に銅めっき液など還元力の弱いめっき液を用いた場合にも均一に密着性よくめっきすることができる。

請求の範囲

1. 金属捕捉性官能基を分子中に有するシランカップリング剤に金属を捕捉させた後、還元剤を加えてなる前処理剤で被めつき物进行处理した後、無電解めつきすることを特徴とする金属めつき方法。
2. 金属捕捉性官能基がアミンであることを特徴とする請求項 1 記載の金属めつき方法。
3. 金属捕捉性官能基がイミダゾールであることを特徴とする請求項 1 記載の金属めつき方法。
4. 金属がパラジウム化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の金属めつき方法。
5. 金属捕捉性官能基を分子中に有するシランカップリング剤がアゾール化合物とエポキシシラン系化合物との反応により得られたシランカップリング剤であることを特徴とする金属めつき方法。
6. 還元剤がジメチルアミンボランであることを特徴とする請求項 1 記載の金属めつき方法。
7. 金属めつきが銅またはニッケルである請求項 1 記載の金属めつき方法。
8. 金属捕捉性官能基を分子中に有するシランカップリング剤に金属を捕捉させた後、還元剤を加えてなることを特徴とする金属めつき前処理剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C18/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C18/16-18/52, H05K3/18, H01L21/88

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (couple, reduce, electroless, plate)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 60-173191, A (Tokai Senko K.K.), 06 September, 1985 (06.09.85), Claims (Family: none)	1-8
Y	JP, 64-68478, A (Agency of Industrial Science and Technology), 14 March, 1989 (14.03.89), Claims; page 2, left column, line 8 to lower right column, line 20 (Family: none)	1-8
Y	JP, 10-30188, A (Okuno Chem. Ind. Co., Ltd.), 03 February, 1998 (03.02.98), Claims (Family: none)	1-8
Y	JP, 63-227784, A (Toyobo Co., Ltd.), 22 September, 1988 (22.09.88), Claims; page 3, upper right column, lines 1-19; working example (Family: none)	1-8
Y	EP, 328263, A (Hitachi Chemical Co., Ltd), 16 August, 1989 (16.08.89), Claims	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 April, 2001 (11.04.01)

Date of mailing of the international search report
24 April, 2001 (24.04.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00022

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	& JP, 1-279764, A 10 November, 1989 (10.11.89), Claims; page 2, lower left column, line 4 to lower right Column, line 3 JP, 11-92482, A (JAPAN ENERGY CORPORATION), 06 April, 1999 (06.04.99), Claim 2 (Family: none)	2-3,5

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C18/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C18/16-18/52, H05K3/18, H01L21/88

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (couple, reduce, electroless, plate)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 60-173191, A (東海染工株式会社), 6. 9月. 1985 (06. 09. 85), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP, 64-68478, A (工業技術院長), 14. 3月. 1989 (14. 03. 89), 特許請求の範囲, 第2頁左欄第8行一下右欄第20行 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP, 10-30188, A (奥野製薬工業株式会社), 3. 2月. 1998 (03. 02. 98),	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 04. 01

国際調査報告の発送日

24.04.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

北村 明弘

4R

8019

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	特許請求の範囲 (ファミリーなし)	
Y	JP, 63-227784, A (東洋紡績株式会社), 22. 9月. 1988 (22. 09. 88), 特許請求の範囲, 第3頁上右欄第1-19行, 実施例 (ファミリー なし)	1-8
Y	EP, 328263, A (Hitachi Chemical C o., Ltd), 16. 8月. 1989 (16. 08. 89) 特許 請求の範囲 & JP, 1-279764, A, 10. 11月, 1 989 (10. 11. 89), 特許請求の範囲, 第2頁下左欄第4 行一下右欄第3行	1-8 2-3, 5
Y	JP, 11-92482, A (株式会社ジャパンエナジー)、6. 4月. 1999 (06. 04. 99)、請求項2 (ファミリーな し)	